

تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اریوکروم بلک T با استفاده از چارچوب فلز آلی TMU-16

زهرا ساعدی*، محمود روشنی، احمد افزلی نیا، طاهره موسی بیگی

دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی ۵۱۶-۶۹۳۱۵

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۷/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۴/۱۱

چکیده

توسعه روش‌های تصفیه فاضلاب‌ها از موضوعات مهم زیست محیطی محسوب می‌شود. از میان روش‌های به کار برده شده فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) به دلیل تبدیل مواد آلاینده به موادی با سمیت کمتر و یا زیست تخریب‌پذیر، توجه بسیار زیادی را برای حذف گسترده‌ی وسیعی از آلاینده‌های آلی، به خود جلب کرده‌اند. در این کار تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اریوکروم بلک T تحت تابش نور UV در محلول‌های آبی با استفاده از چارچوب فلز-آلی TMU-16 به عنوان کاتالیستی ناهمگن مطالعه شد. چارچوب فلز-آلی TMU-16 تحت شرایط حلال‌حرارتی در دمای ۱۱۵ درجه‌ی سانتی‌گراد سنتز و به کمک تکنیک‌های XRD و جذب و واجذب گاز (BET) شناسایی شد. اثر پارامترهای موثر بر میزان تخریب رنگ مانند pH مقدار کاتالیست و غلظت اولیه رنگ مورد بررسی قرار گرفت. تخریب رنگ از مدل سینتیکی شبه درجه اول تبعیت می‌کند و سازوکار تخریب رنگ از مسیر رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید پیش می‌رود. شکاف انرژی پایین (۲/۹ الکترون ولت) نشان می‌دهد که TMU-16 می‌تواند در حضور نور به عنوان کاتالیستی قدرتمند برای حذف رنگ‌ها و سایر آلاینده‌ها از محیط آبی استفاده شود.

کلمات کلیدی: چارچوب فلز-آلی، تخریب فوتوکاتالیستی، اریوکروم بلک T، TMU-16

۱- مقدمه

رنگ‌ها به صورت گسترده در صنایع چاپ و رنگرزی، پلاستیک سازی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاکنون بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری در بازار عرضه شده است که با نرخ 7×10^5 تن در سال تولید می‌شوند. حدود ۲ درصد از رنگ‌های تولید شده، معمولاً به صورت فاضلاب در طبیعت تخلیه می‌شوند که میزان قابل توجه‌ای است. رنگ‌ها به دلیل کاربردهای فراوان به عنوان عمده‌ترین آلاینده‌های موجود در آب محسوب می‌شوند. بسیاری از رنگ‌ها به دلیل ساختار شیمیایی آن‌ها سرطان‌زا بوده و سلامتی انسان را تهدید می‌کنند. بخشی از نوری که وارد آب می‌شود، توسط رنگ‌ها جذب و یا منعکس شده که باعث توقف رشد باکتری‌های مفید در آب می‌شود [۴-۱]. فناوری‌هایی برای حذف رنگ‌ها و سایر آلاینده‌ها از فاضلاب‌ها مانند جذب، انعقاد و یا جداسازی به صورت تجاری در دسترس هستند اما نمی‌توانند به صورت کامل آلاینده‌ها را به ترکیباتی که سمیت کم‌تری داشته باشند تبدیل کنند و یا تخریب زیستی آن‌ها را فراهم سازند. روش‌های دیگر تصفیه فاضلاب‌ها مانند تکنیک‌های

شیمیایی و استفاده از غشاها معمولاً پر هزینه هستند و خود آلاینده‌های جدیدی را تولید می‌کنند. برای مثال کلرزنی که به عنوان روشی متداول برای گندزدایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، مواد سرطان‌زایی را تولید می‌کند که برای سلامتی انسان تهدید محسوب می‌شوند [۵-۸]. برای تخریب آلاینده‌های آلی فرایندهای اکسایش پیشرفته^۱ (AOPs) شامل واکنش فنتون، سونولیز، اوزناسیون و روش‌هایی که ترکیبی از این تکنیک‌هاست، به صورت گسترده استفاده شده است. AOPs به آسانی و با کارایی بالا می‌تواند آلاینده‌ها را به ترکیباتی با سمیت کم‌تر و یا با قابلیت تجزیه زیستی تبدیل کند. گزارش‌های زیادی مبنی بر استفاده از نیمه رساناهای شناخته شده‌ای مانند ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, CdS, ZnS, GaP و... به عنوان فوتوکاتالیست برای فرایند اکسیداسیون در دسترس می‌باشد. این نانوذرات به خوبی می‌توانند نقش کاتالیستی خود را ایفا کنند [۹-۱۳]. اما استفاده از این مواد مشکلاتی را نیز به همراه دارد که کار با این ترکیبات را برای اهداف تجاری با مشکل مواجه می‌کند. جداسازی دشوار، کلوخه‌ای شدن و پایین بودن بازده کوانتومی (تعداد مولکول‌های تخریب شده به ازای تعداد فوتون‌های جذب شده) از جمله نواقصی است که کاربرد صنعتی این ترکیبات را محدود می‌کند. در سال‌های اخیر، مطالعات وسیع روی چارچوب‌های فلز-آلی^۲ منجر به معرفی دسته‌ی جدیدی از فوتوکاتالیست‌ها شده است [۱۴-۱۷]. چارچوب‌های فلز-آلی دسته‌ی جدیدی از ترکیبات معدنی هستند که به دلیل ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح بالا، انعطاف‌پذیری، طراحی و سنتز آسان مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. از این ترکیبات در زمینه‌های مختلف مانند فرایندهای کاتالیستی، جداسازی و ذخیره‌سازی گازها، جاذب برای مولکول‌های مختلف، مغناطیس و لومینسانس بسیار استفاده شده است. این ترکیبات از یون‌های فلزی یا خوشه‌های فلزی و لیگاند‌های چند دندان‌آلی تهیه می‌شوند که ساختاری سه بعدی را در فضا ایجاد می‌کنند [۱۸، ۱۹]. به قابلیت‌های شگفت‌انگیز چارچوب‌های فلز-آلی می‌توان ویژگی‌های فوتوکاتالیستی را نیز افزود و برای حذف آلاینده‌های آلی به کار برد. اولین استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان فوتوکاتالیست توسط آلوارو^۳ و همکارانش گزارش شد. آن‌ها از MOF-5 برای تخریب مولکول‌های آلی در آب استفاده کردند. این چارچوب دارای نوار جذبی پهن در محدوده‌ی ۵۰۰ تا ۸۴۰ نانومتر است که می‌تواند الکترون‌های پخش شده را در نوار رسانایی قرار دهد. شکاف انرژی محاسبه شده در MOF-5، ۳/۴ الکترون ولت می‌باشد [۲۰]. در سال ۲۰۱۱، تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیل‌اورانژ با چارچوب فلز-آلی UTSA-38 که حاوی واحدهای Zn₄O می‌باشد توسط داس^۴ و همکارانش گزارش شد [۲۱]. پس از ارائه گزارش‌های اولیه، در خصوص فعالیت فوتوکاتالیستی چارچوب‌های فلز-آلی مقالات متعددی به چاپ رسیده است [۲۲-۲۶]. در این کار با استفاده از چارچوب فلز-آلی TMU-16 تخریب رنگ اریوکروم بلک T (شکل ۱) در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است. از یک طرف TMU-16 به دلیل حضور

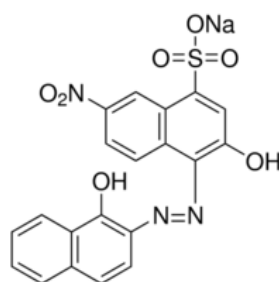
¹ Advanced oxidation processes

² Metal-organic Framework

³ Alvaro

⁴ Das

واحدهای ZnO_4 مانند نیمه‌هادی روی اکسید با جذب نور و تشکیل زوج الکترون- حفره توانایی کاتالیست کردن فرآیندهای تخریب به کمک نور را دارا می‌باشد. از طرف دیگر اریوکروم بلک T رنگی آزو است که به عنوان شناساگر در تیتراسیون‌های کمپلکسومتری، در تعیین سختی آب و همچنین در تعیین حضور فلزات خاکی کمیاب به کار برده می‌شود. در فرم پروتونه آبی رنگ و در صورت کثوردینه شدن با یون‌های فلزی قرمز رنگ می‌باشد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ اریوکروم بلک T.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

تمامی مواد اعم از رنگدانه‌ها، حلال‌ها و پیش ماده‌های استفاده شده در این کار با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری شد. محلول‌های مورد استفاده با استفاده از آب دیونیزه تهیه شدند. برای طیف‌سنجی FT-IR از دستگاه مدل Vertex 70 ساخت شرکت بروکر آلمان استفاده شد. برای اندازه‌گیری‌های جذبی از طیف‌سنج UV-Vis کری مدل Varian 300 Bio ساخت کشور استرالیا استفاده گردید. تنظیمات pH محلول‌ها با استفاده از pH متر دیجیتال متروم ساخت کشور سوئیس انجام شد. به کمک روش برونر-امیت-تلا (BET)، بر اساس جذب فیزیکی گاز نیتروژن در دمای پایین (۷۷ کلوین) و با استفاده از دستگاه BelsorpMiniIII ژاپن، مساحت سطح، حجم حفره و متوسط قطر حفره چارچوب سنتز شده، تعیین گردید. الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس پودری (XRD) با استفاده از دستگاه فیلیپس XL30 ثبت شدند. با استفاده از دستگاه JASCO V-670 طیف‌های UV-Vis نمونه‌ی جامد تهیه شد. ارزیابی و کنترل رادیکال‌های تولید شده به کمک دستگاه فلوروسانس کری انجام شد.

۲-۲- سنتز TMU-16

با استفاده از روش گزارش شده توسط مرسلی و همکارانش، TMU-16 تهیه شد. در سنتز این چارچوب فلز-آلی از نمک روی نیترات شش آبه $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ و لیگاندهای ۱،۴- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (H_2BDC) و ۲،۵- بیس (۴-پیریدیل)-۳،۴-دی‌آز-۲،۴-هگزا‌دی‌ان (4-bpdh) استفاده می‌شود [۲۷]. لیگاند 4-bpdh با استفاده از روش گزارش شده در مرجع [۲۸] سنتز شد. روش سنتز TMU-16 بدین شرح است: محلولی از $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، H_2BDC و 4-bpdh را در N,N-دی متیل

فرم‌آمید (DMF) به نسبت‌های مولی ۱:۱:۵/۵ تهیه و سپس به اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۳ شبانه روز در دمای ۱۱۵ درجه سانتی‌گراد درون آن قرار داده شد. پس از گذشت این زمان، محلول صاف و بلورهای زرد رنگ به دست آمده جدا و درون آن خشک گردید.

۲-۳- تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اریوکروم بلک T بر روی TMU-16

با توجه به شباهت ساختاری TMU-16 به نیمه‌هادی روی اکسید (ZnO) به دلیل وجود واحدهای ZnO_4 ، فعالیت این چارچوب به عنوان فوتوکاتالیست در تخریب نوری رنگ اریوکروم بلک T مورد بررسی قرار گرفت. محلولی مادر از رنگ اریوکروم بلک T به غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از آب دیونیزه در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه می‌شود. نمودارهای کالیبراسیون برای رنگ با استفاده محلول‌های استاندارد (که با رقیق‌کردن مرحله به مرحله از محلول مادر تهیه شدند) و با به کارگیری طیف‌سنجی UV-Vis رسم می‌شوند. جذب‌ها در λ_{max} مربوط به رنگ انجام می‌شوند.

قبل از انجام کار، چارچوب به مدت یک شبانه روز در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در آن حرارت داده و سپس به دسیکاتور منتقل شد تا مولکول‌های حلال محبوس در حفرات چارچوب خارج شوند و به اصطلاح فعال و کارایی گونه‌ی فوتوکاتالیست افزایش یابد. پس از افزودن چارچوب به محلول رنگ و تخریب آن، جداسازی با استفاده از سانتریفیوژ صورت می‌گیرد. برای تعیین غلظت آنالیت بعد از تخریب از طیف‌سنجی UV-Vis استفاده می‌شود.

به منظور مقایسه اثر پارامترهای مختلف موثر بر تخریب، آزمایش‌ها در شرایط مختلف انجام می‌شوند. فاصله‌ی بین دهانه‌ی ظرف واکنش و منبع تابش نور ۵ سانتی‌متر می‌باشد. در هر آزمایش مقدار ثابتی از TMU-16 به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ (غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) افزوده می‌شود. قبل از تابش نور، مخلوط با استفاده از همزن مغناطیسی در محیط تاریک به مدت ۱۲۰ دقیقه همزده می‌شود تا تعادل جذب-واجذب برقرار گردد. در بررسی‌های بهینه کردن شرایط تخریب یکی از پارامترها به عنوان متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته می‌شود. ابتدا در غیاب TMU-16 محلولی از رنگ تحت تابش نور UV قرار داده می‌شود تا از مقاومت رنگ در برابر تخریب مستقیم با نور در کوتاه مدت اطمینان حاصل شود. اثر پارامترهایی مانند مقدار مصرفی فوتوکاتالیست، pH و غلظت اولیه رنگ بر میزان تخریب سنجیده شد.

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه در سیستم TMU-16/UV مقادیر ثابتی از فوتوکاتالیست به محلول‌هایی از رنگ با غلظت ۲۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد و پس از فرایند تخریب، با سانتریفیوژ کردن سوسپانسیون، فوتوکاتالیست و رنگ از هم جدا و غلظت نهایی رنگ با طیف‌سنجی UV-Vis تعیین گردید.

برای تعیین اثر pH بر تخریب، محلول‌هایی از رنگ با pHهای متفاوت (۲ تا ۱۲) تهیه شد و به هر کدام مقادیر ثابت از فوتوکاتالیست افزوده و سپس تحت تابش نور فرابنفش قرار داده شدند. پس از جداسازی فوتوکاتالیست از محلول، با استفاده از

طیف‌سنجی UV-Vis غلظت نهایی رنگ تعیین گردید. در طول واکنش و در زمان‌های مختلف تغییرات pH محیط واکنش نیز اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر میزان تخریب، مقادیر مختلفی از TMU-16 (۵ تا ۳۰ میلی‌گرم) به محلول‌های رنگ اضافه و در حالتی که سایر پارامترهای موثر ثابت هستند، تخریب انجام شد. فوتوکاتالیست از محلول با سانتریفیوژ کردن جدا و غلظت نهایی رنگ با طیف‌سنجی UV-Vis تعیین گردید. پس از بهینه‌سازی شرایط مختلف، مطالعات سینتیکی انجام شد. پارامترهای سینتیکی تخریب رنگ در شرایط بهینه به کمک مدل سینتیکی لانگمویر-هیشلوود^۱ تعیین گردید. بازده رنگ‌زدایی با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود (معادله ۱) [۲۹]:

$$\%D = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{معادله ۱})$$

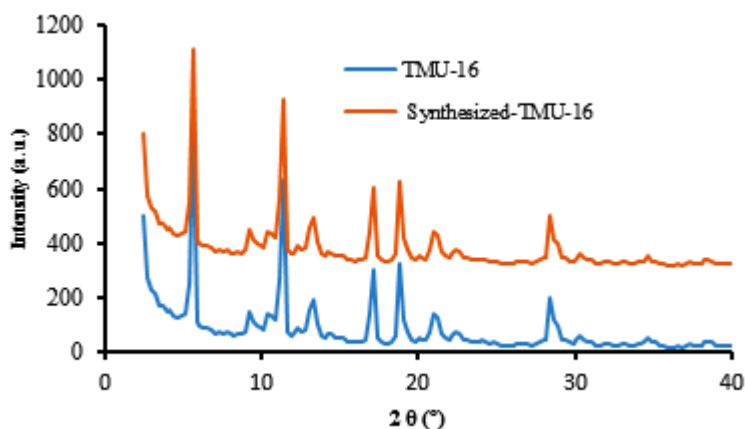
که C_i و C_f (میلی‌گرم بر لیتر) به ترتیب غلظت رنگ قبل و بعد از فرایند تخریب توسط فوتوکاتالیست می‌باشد. به منظور تعیین سازوکار تخریب رنگ توسط سیستم TMU-16/UV و شناسایی گونه‌های واسطه‌ای تولید شده در زمان انجام واکنش از مولکول‌هایی که بتوانند واسطه‌ها را به دام انداخته و با استفاده از تکنیک‌های طیف‌سنجی قابل ردیابی باشند، استفاده شد. برای بررسی نقش رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در سطح کاتالیست می‌توان از مولکول‌های ترفتالیک اسید استفاده نمود که می‌توانند رادیکال‌های تولید شده را به راحتی به دام بیندازند و ترکیب فلئوئورسانس کننده ۲-هیدروکسی ترفتالیک اسید (با بیشینه طول موج جذبی ۴۲۵ نانومتر) را تولید کنند [۳۰]. در این تکنیک کلیه شرایط با آزمایش‌های مربوط به تخریب فوتوکاتالیستی یکسان است تنها تفاوت جایگزین کردن محلول رنگ با محلول ۰/۵ میلی‌مولار از ترفتالیک اسید و ۲ میلی‌مولار از سدیم هیدروکسید می‌باشد. هر ۱۵ دقیقه نمونه‌هایی از ظرف واکنش برای طیف‌سنجی فلئوئورسانس جدا می‌شود. برای اطمینان از اثر نور بر میزان تولید رادیکال‌ها واکنش در تاریکی نیز انجام می‌شود. برای بررسی و تعیین نقش رادیکال‌های سوپراکسید محلول واکنش با استفاده از گاز نیتروژن اکسیژن زدایی می‌شود و نتایج با زمانی که اکسیژن در محیط واکنش حل شده است مقایسه می‌شود.

¹ Langmuir Hinshelwood

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی TMU-16

برای شناسایی TMU-16 سنتز شده از تکنیک‌های XRD و BET^۱ استفاده شد. الگوی XRD مربوط به ترکیب سنتز شده و نمونه مرجع در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده حاکی از انطباق خوب الگوی به دست آمده و گزارش شده می‌باشد که تاییدکننده سنتز ترکیب مورد نظر می‌باشد. به دلیل اینکه بیشتر چارچوب‌های فلز-آلی به دسته مواد ریزحفره^۲ و میان حفره^۳ تعلق دارند، مساحت سطح و ویژگی‌های حفره‌ها به کمک تکنیک جذب و واجذب گاز و بر اساس تئوری BET تعیین شد. تئوری BET، روشی برای اندازه‌گیری تخلخل مواد بر اساس جذب و واجذب گازهای بی‌اثر (مانند هلیوم، آرگون و نیتروژن) نسبت به فشار، می‌باشد. به کمک داده‌های استخراج شده از ایزوترم‌ها ویژگی‌های تخلخل مواد تعیین می‌شود. برای TMU-16 مساحت سطح ویژه و میانگین قطر حفره به ترتیب ۶۶/۹۵ مترمربع بر گرم و ۱۰/۵۷ نانومتر محاسبه شد. شکل ۳ ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن و نمودار توزیع اندازه حفره چارچوب TMU-16 فعال نشده را نشان می‌دهد. با توجه به تعریف اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) برای دسته‌بندی مواد حفره‌دار [۳۱]، و نتایج به دست آمده می‌توان اطمینان حاصل کرد که TMU-16 در دسته مواد میان حفره قرار می‌گیرد.

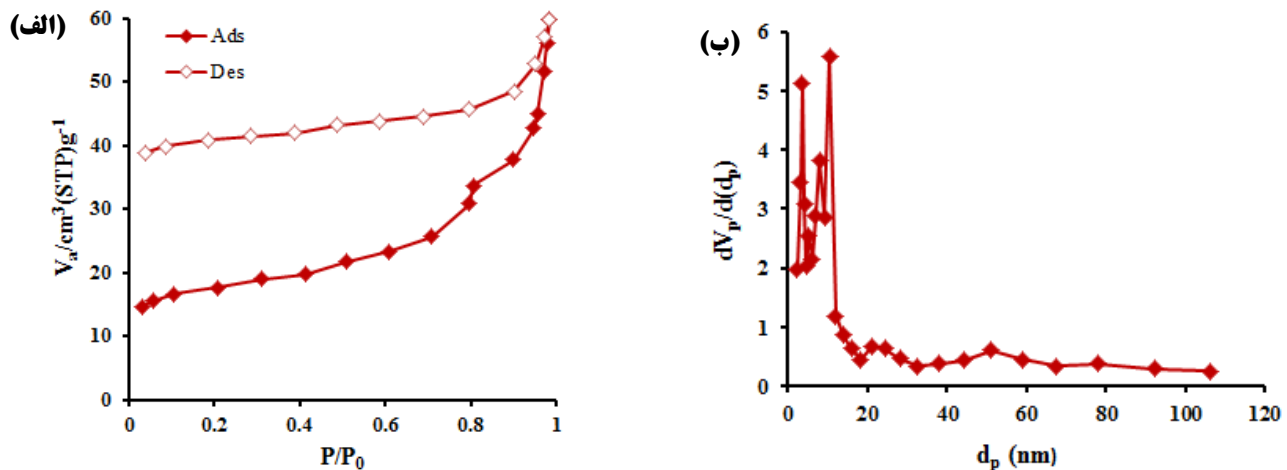


شکل ۲- الگوی XRD مربوط به TMU-16.

¹ Brunauer-Emmett-Teller

² Microporous

³ Mesoporous



شکل ۳- ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن (الف) و نمودار توزیع اندازه حفره (BJH) (ب) مربوط به TMU-16.

۳-۲- تعیین شکاف انرژی TMU-16

برای بررسی شکاف انرژی TMU-16 از طیف سنجی مری-فرابنفش نفوذی (DRS) استفاده شد (شکل ۴). پیک‌های مشاهده شده در ۲۲۸، ۲۹۸ و ۳۴۷ نانومتر مربوط به انتقال الکترونی از بالاترین اربیتال‌های مولکولی اشغال شده^۱ (HOMO) به پایین‌ترین اربیتال‌های مولکولی اشغال نشده^۲ (LUMO) می‌باشد. اربیتال‌های HOMO بیشتر ماهیت اربیتال‌های 2p اکسیژن و اربیتال‌های LUMO بیشتر از مشارکت اربیتال‌های فلز به وجود آمده‌اند. برای تعیین شکاف انرژی (Eg) از رسم تابع کوبلکا-مونک^۳ (F) در مقابل انرژی بر حسب الکترون ولت استفاده می‌شود. تابع F را می‌توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد [۳۲]:

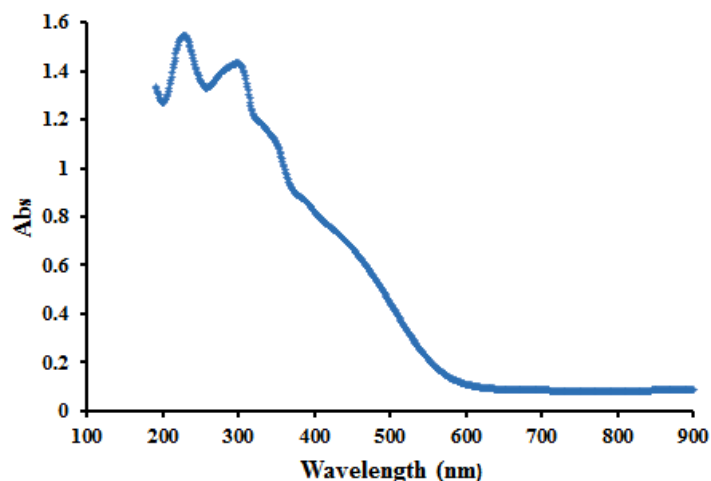
$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{معادله (۲)}$$

در اینجا F تابع کوبلکا-مونک و R بازتابش منتشر شده در تئوری کوبلکا-مونک است. شکل ۵ نمودار مربوط به رسم F در مقابل E را نشان می‌دهد که انرژی شکاف برای TMU-16 برابر با ۲/۹ الکترون ولت محاسبه شده است.

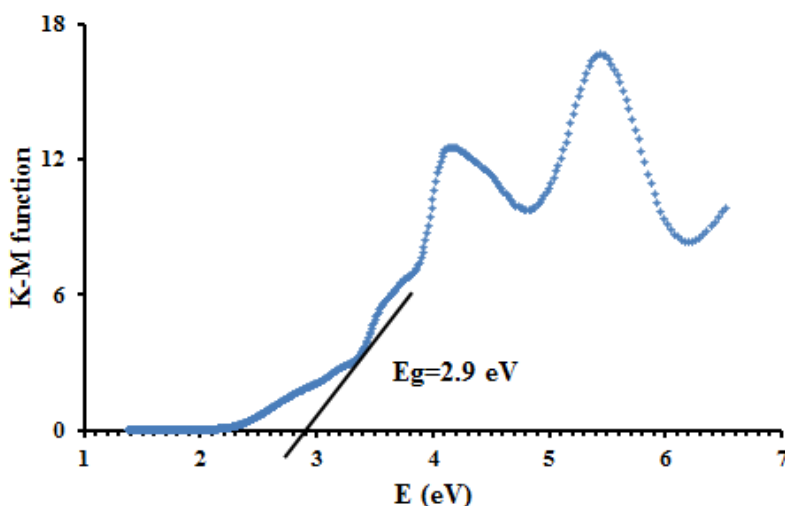
¹ Highest occupied molecular orbital

² Lowest unoccupied molecular orbital

³ Kubelka-Munk



شکل ۴- طیف UV-Vis مربوط به TMU-16.



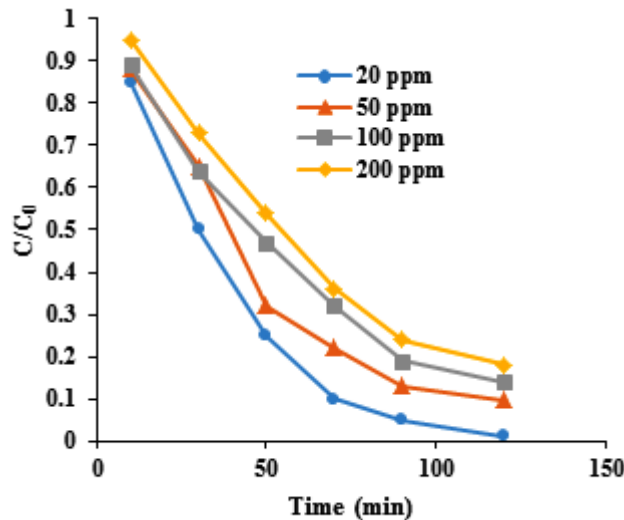
شکل ۵- نمودار F بر حسب E برای TMU-16.

۳-۳- بررسی عوامل موثر بر تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اریوکروم بلک T

۳-۳-۱- اثر غلظت اولیه رنگ

شکل ۶ نتایج اثر غلظت اولیه بر میزان تخریب رنگ اریوکروم بلک T در سیستم نوری TMU-16/UV را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نمودارها می‌توان دید تخریب رنگ به شدت به غلظت اولیه رنگ وابسته است. با افزایش غلظت اولیه رنگ، تخریب توسط TMU-16 کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که افزایش غلظت رنگ باعث کاهش نفوذ نور، جذب سطحی بیشتر رنگ بر سطح TMU-16 و اشغال مکان‌های فعال روی سطح ذرات و جذب مقداری از انرژی UV توسط

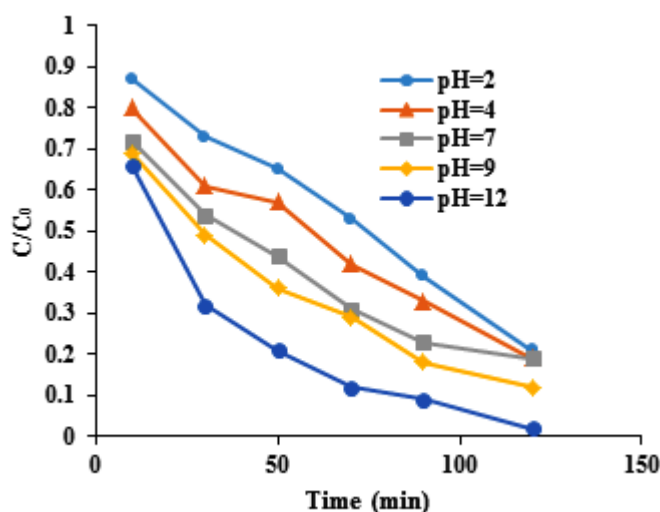
مولکول‌های رنگ می‌شود. این عوامل باعث کاهش تولید رادیکال‌ها و در نتیجه کاهش تخریب آلاینده می‌گردد. در تمامی نمودارها شیب نمودار در ابتدا زیاد و سپس کاهش می‌یابد، زیرا با تولید محصولات میانی، برخی واکنش‌های فوتوکاتالیستی به منظور تخریب و حذف آن‌ها انجام شده بنابراین تخریب رنگ کاهش می‌یابد. با گذشت زمان، محصولات ساده نیز تخریب می‌شوند و ترکیبات مقاوم‌تر در برابر تخریب باقی می‌مانند، لذا تخریب رنگ در انتهای آزمایش‌ها به میزان زیادی کاهش می‌یابد.



شکل ۶- اثر غلظت اولیه بر روی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اریوکروم بلک T.

۳-۲-۳- اثر pH بر تخریب رنگ اریوکروم بلک T

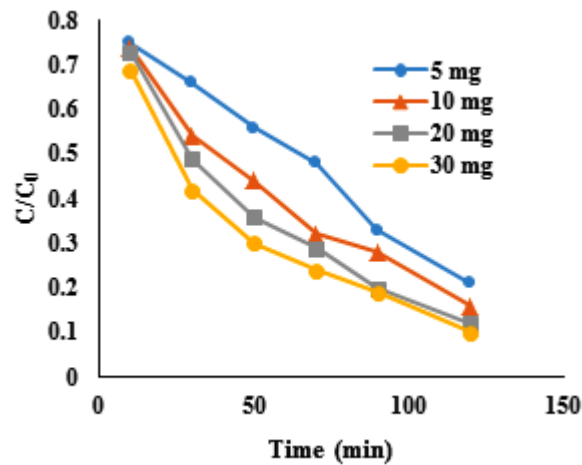
یکی از پارامترهای مؤثر در واکنش‌های فوتوکاتالیستی pH اولیه محلول است. نتایج به دست آمده از بهینه‌سازی pH در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش pH میزان تخریب رنگ نیز افزایش می‌یابد. علت این پدیده را می‌توان در جمعیت رادیکال‌های هیدروکسیل در pH مختلف جست‌وجو کرد. در pHهای اسیدی به علت وجود H^+ در محیط، و کاهش جمعیت رادیکال‌های هیدروکسیل طبیعی است که میزان تخریب رنگ نیز کم باشد. یون‌های هیدروژن، رادیکال‌های تولید شده را نیز به راحتی به دام می‌اندازند و مانع از واکنش با رنگ می‌شوند. علاوه بر این، در اثر نفوذ یون‌های H^+ در حفرات TMU-16، سطح چارچوب مثبت می‌شود و با توجه به اختلاف بار سطحی مولکول‌های رنگ با TMU-16، باعث بروز برهمکنش‌های الکترواستاتیک قوی می‌شود و رنگ بر روی TMU-16 به صورت سطحی جذب می‌شود.



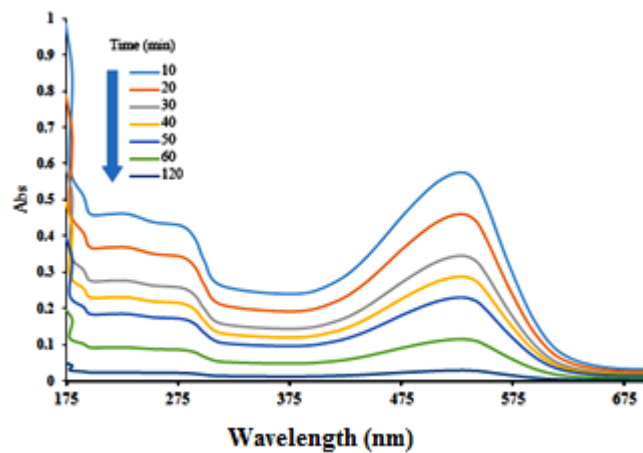
شکل ۷- اثر pH بر تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اریوکروم بلک T.

۳-۳-۳- اثر مقدار TMU-16 بر تخریب رنگ اریوکروم بلک T

داده‌های به دست آمده از تأثیر مقدار فوتوکاتالیست بر تخریب در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود مقدار ۱۰ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست با اختلاف اندکی نسبت به ۲۰ میلی‌گرم فوتوکاتالیست بهترین راندمان را برای تخریب رنگ داشته است. در مقدارهای کم‌تر به دلیل کاهش تعداد ذرات، جایگاه‌های جذب سطحی برای مولکول‌های رنگ کاهش می‌یابد در نتیجه جمعیت رادیکال‌های تولید شده نیز کم شده و راندمان حذف نیز کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که کاهش بازده تخریب در مقادیر بیش از ۱۰ میلی‌گرم، به دلیل همپوشانی مکان‌های فعال و در نتیجه عدم تأثیر ذرات زیرین باشد. با توجه به نتایج حاصل و نیز صرفه اقتصادی، مقدار ۱۰ میلی‌گرم به عنوان میزان بهینه فوتوکاتالیست انتخاب و در ادامه آزمایش‌ها این مقدار از فوتوکاتالیست TMU-16 استفاده شد. با مقدار ۱۰ میلی‌گرم از TMU-16 در شرایط بهینه پس از گذشت ۲ ساعت از واکنش بیش از ۹۰ درصد رنگ تخریب می‌شود. شکل ۹ طیف UV-Vis رنگ در شرایط بهینه در طول فرایند تخریب را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با گذشت زمان غلظت رنگ کاهش می‌یابد که نشان از کامل شدن فرایند تخریب می‌باشد.



شکل ۸- اثر مقدار TMU-16 بر تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اریوکروم بلک T.



شکل ۹- طیف UV-Vis مربوط به رنگ اریوکروم بلک T در طول تخریب فوتوکاتالیستی در حضور TMU-16.

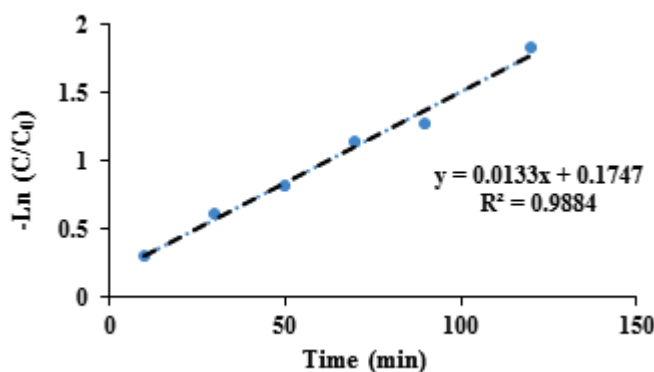
۳-۳-۴- بررسی سینتیکی فرایند تخریب

در بسیاری از گزارش‌ها برای تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی از مدل سینتیکی لانگمویر-هیشلوود استفاده می‌شود و به طور کلی این مدل بهترین مدل برای ارزیابی‌های سینتیکی مربوط به واکنش‌های تخریب نوری آلاینده‌های آلی است. این مدل به خوبی برای واکنش‌هایی که در سطح اتفاق می‌افتند، مفید می‌باشد. در این کار از مدل اصلاح‌شده‌ی لانگمویر-هیشلوود استفاده می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۳]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kK_{dye}C}{1+K_{dye}C} = k_{app}C \quad \text{معادله (۳)}$$

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kKt = k_{app}t \quad \text{معادله (۴)}$$

در اینجا $\frac{dC}{dt}$ سرعت تخریب رنگ ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)، C_t و C_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در لحظه t (میلی گرم بر لیتر) می باشد. k ثابت سرعت واکنش بر حسب دقیقه، K ضریب جذب رنگ بر روی فوتوکاتالیست بر حسب لیتر بر میلی گرم و k_{app} ثابت سرعت ظاهری محاسبه شده از منحنی بر حسب دقیقه می باشد. معادله را تحت شرایطی می توان به صورت معادله ۴ اصلاح نمود که یک معادله درجه اول است. با رسم $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ در مقابل زمان می توان پارامترهای سینتیکی را برای تخریب رنگ به دست آورد. شیب نمودار برابر با ثابت سرعت (k_{app}) است. شکل ۱۰ نتایج به دست آمده را نشان می دهد. ثابت سرعت به دست آمده برای تخریب رنگ اریوکروم بلک T، 0.0133 (بر دقیقه) است که بیانگر سرعت بالای فرایند تخریب می باشد.

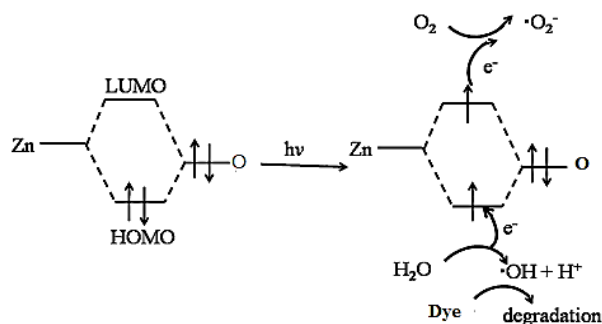


شکل ۱۰- منحنی سینتیکی شبه مرتبه اول تخریب رنگ اریوکروم بلک T تحت نور فرابنفش در حضور TMU-16.

۳-۳-۵- سازوکار تخریب

پس از جذب فوتون ها، الکترون های TMU-16 برانگیخته شده و یک الکترون از بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به پایین ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) منتقل می شود. اربیتال HOMO از مشارکت اربیتال های اتمی O موجود در H_2BDC (اتصال دهنده) و LUMO از مشارکت اربیتال های اتمی Zn به وجود آمده اند. این جابه جایی الکترون باعث می شود حفره ای برجا بماند که خاصیت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارد، در عین حال الکترون نیز خاصیت احیاکنندگی قوی دارد. زوج های الکترون-حفره ایجاد شده با مولکول های موجود در سطح چارچوب واکنش می دهند. در pH خنثی و قلیایی، الکترون های آزاد شده توانایی واکنش با اتم اکسیژن (به عنوان گیرنده الکترون) را داشته که در نتیجه اتم اکسیژن از فرم مولکولی خود (O_2) به فرم رادیکال سوپر اکسید ($O_2^{\cdot-}$) تبدیل می گردد. حفره به وجود آمده، از مولکول های رنگ یک الکترون

جدا نموده و آن را به فرم R^+ تبدیل می‌کند و یا با مولکول‌های آب یا OH^- موجود در محیط واکنش داده و رادیکال آزاد هیدروکسیل تولید می‌کند. رادیکال‌های آزاد خود باعث تخریب ترکیبات آلی می‌شوند. سازوکار پیشنهادی تخریب در شکل ۱۱ خلاصه شده است.

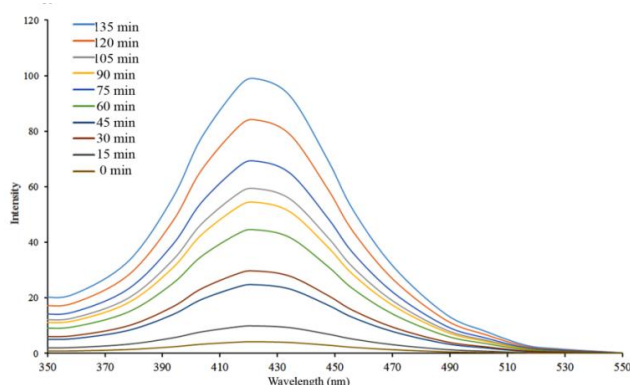


شکل ۱۱- سازوکار تخریب رنگ در حضور TMU-16.

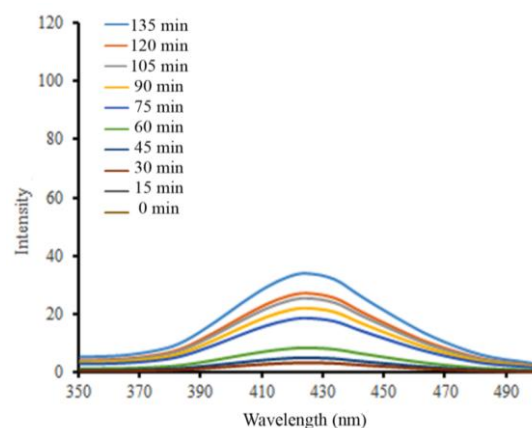
به منظور تایید مکانیسم رادیکالی و حضور رادیکال‌های هیدروکسیل از طیف نشری فلوئورسانس گونه‌ی ۲- هیدروکسی‌ترفتالیک اسید استفاده شد. در این حالت به جای رنگ محلول ترفتالیک اسید به کاربرده شد و طیف نشر فلوئورسانس در غیاب و حضور TMU-16 ثبت گردید. در غیاب TMU-16 بازده تولید رادیکال هیدروکسیل و تشکیل ترکیب فلوئورسانس کننده ۲- هیدروکسی‌ترفتالیک اسید کم، بنابراین شدت فلوئورسانس هم پایین می‌باشد. در حالیکه در حضور TMU-16 به دلیل بازده بالای تولید رادیکال و تشکیل ۲- هیدروکسی‌ترفتالیک اسید شدت نشر افزایش می‌یابد. شکل ۱۲ طیف‌های فلوئورسانس مربوط به ۲- هیدروکسی‌ترفتالیک اسید را نشان می‌دهد که حاکی از نقش سیستم فوتوکاتالیستی در تولید رادیکال‌های واسطه‌ای است. در غیاب فوتوکاتالیست شدت نشر اندازه گیری شده بسیار کم‌تر است که نشان می‌دهد تولید رادیکال هیدروکسیل به شدت به حضور TMU-16 وابسته است.

اثر رادیکال‌های سوپراکسید که از اکسیژن‌های مولکولی حل شده در آب به وجود آمده‌اند، با حذف اکسیژن با استفاده از گاز نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان گونه که مشخص است وجود اکسیژن میزان تخریب رنگ را افزایش می‌دهد. بنابراین می‌توان گفت که در حضور TMU-16 رادیکال‌های سوپراکسید و هیدروکسیل با بازده بالا تولید و فرایند تخریب رنگ با سرعت بالاتری نسبت به حالتی که فوتوکاتالیست به کاربرده نمی‌شود، پیش می‌رود.

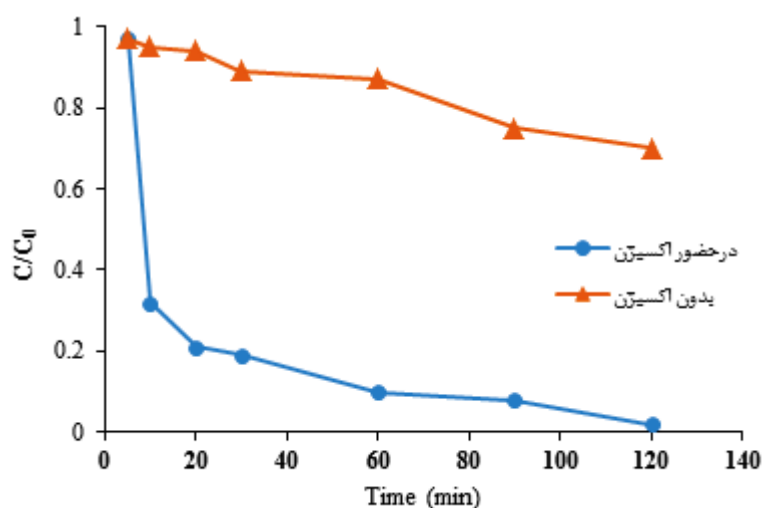
(الف)



(ب)



شکل ۱۲- طیف فلئوئورسانس مربوط به ۲-هیدروکسی ترفتالیک اسید (الف) در حضور TMU-16 و (ب) در غیاب TMU-16.



شکل ۱۳- تاثیر رادیکال‌های سوپراکسید بر میزان تخریب رنگ اریوکروم بلک T در حضور TMU-16.

۴- نتیجه گیری

در اینجا تخریب فوتوکاتالیستی رنگ اریوکروم بلک T و اثر پارامترهای مؤثر بر بازده و کارایی فرایند تخریب شامل میزان فوتوکاتالیست، pH اولیه و غلظت رنگ توسط چارچوب فلز-آلی TMU-16 بررسی شد. شکاف انرژی ۲/۹ الکترون ولت محاسبه شده برای TMU-16 تایید کننده کارایی بالای چارچوب به عنوان فوتوکاتالیست در فرایند تخریب در ناحیه فرابنفش می‌باشد. نتایج نشان داد، افزایش غلظت رنگ و کاهش pH به دلیل دخالت پدیده جذب سطحی رنگ بر روی TMU-16 که مانع از تشکیل حدواسط‌های رادیکالی می‌شود، باعث کاهش میزان تخریب می‌شود. نتایج به دست آمده به خوبی نشان می‌دهد که

TMU-16 می‌تواند کاتالیست نوری مناسبی برای تخریب فوتوکاتالیستی دسته‌ای از رنگ‌ها باشد، زیرا پس از گذشت ۲ ساعت از واکنش بیش از ۹۰ درصد از رنگ فقط با ۱۰ میلی‌گرم از TMU-16 تخریب می‌شود. بهترین نتایج برای تخریب رنگ اریوکروم بلک T توسط TMU-16 در pH معادل با ۱۲، غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار ۱۰ میلی‌گرم فوتوکاتالیست به دست آمد. مقایسه درصد تخریب رنگ اریوکروم بلک T در حضور TMU-16 با گونه‌های TiO_2 [۳۴-۳۶]، ZnO [۳۷] و TiO_2 دوپه شده با روی [۳۸] به خوبی بیانگر کارایی بالای TMU-16 به عنوان فوتوکاتالیست در فرایندهای تخریب می‌باشد. بررسی‌های سینتیکی نیز نشان می‌دهد که سرعت تخریب رنگ از مدل درجه اول پیروی می‌کند و ثابت سرعت محاسبه شده نیز حاکی از سرعت بالای واکنش تخریب می‌باشد.

۵-مراجع

- [1] G. Crini, *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 1061.
- [2] A. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, J. Mittal and L. Kurup, *J. Hazard. Mater.* **148** (2007) 229.
- [3] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li and C. Li, *Desalination*, **252** (2010) 149.
- [4] Q. Qin, J. Ma and K. Liu, *J. Hazard. Mater.* **162** (2009) 133.
- [5] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C*, **9** (2008) 1.
- [6] D. Wang, T. Silbaugh, R. Pfeffer and Y. Lin, *Powder Technol.* **203** (2010) 298.
- [7] D. Lin, Q. Zhao, L. Hu and B. Xing, *Chemosphere*, **103** (2014) 188.
- [8] M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow and C. Saint, *Water Res.* **44** (2010) 2997.
- [9] D. H. Bremner, R. Molina, F. Martínez, J. A. Melero and Y. Segura, *Appl. Catal. B*, **90** (2009) 380.
- [10] M. I. Litter, *Appl. Catal. B*, **23** (1999) 89.
- [11] K. Nakata and A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C*, **13** (2012) 169.
- [12] A. Janczyk, E. Krakowska, G. Stochel and W. Macyk, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 15574.
- [13] A. Hajesmaili and Z. Bahrami, *JAC*, **11** (2017) 91.
- [14] U. Akpan and B. Hameed, *J. Hazard. Mater.* **170** (2009) 520.
- [15] K. Ayoub, E. D. van Hullebusch, M. Cassir and A. Bermond, *J. Hazard. Mater.* **178** (2010) 10.
- [16] A. Mills and S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A*, **108** (1997) 1.
- [17] J. Lü, J.-X. Lin, X.-L. Zhao and R. Cao, *Chem. Commun.* **48** (2012) 669.
- [18] H. Yang and H. Cheng, *Sep. Purif. Technol.* **56** (2007) 392.
- [19] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, **423** (2003) 705.
- [20] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés i Xamena and H. Garcia, *Chem.-Eur. J.* **13** (2007) 5106.
- [21] M. C. Das, H. Xu, Z. Wang, G. Srinivas, W. Zhou, Y.-F. Yue, V. N. Nesterov, G. Qian and B. Chen, *Chem. Commun.* **47** (2011) 11715.

- [22] K. G. M. Laurier, F. Vermoortele, R. P. Ameloot, D. De Vos, J. Hofkens and M. B. J. Roeffaers, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 14488.
- [23] J.-J. Dua, Y.-P. Yuan, J.-X. Sun, F.-M. Peng, X. Jiang, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen and J.-F. Zhu, *J. Hazard. Mater.* **190** (2011) 945.
- [24] C.-C. Wang, J.-R. Li, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang and G. Guo, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 2831.
- [25] E. M. Dias and C. Petit, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 22484.
- [26] R. Kaur, K. Vellingiri, K.-H. Kim, A. K. Paul and A. Deep, *Chemosphere* **154** (2016) 620.
- [27] V. Safarifard and A. Morsali, *CrystEngComm*. **16** (2014) 8660.
- [28] D. M. Ciurtin, Y.-B. Dong, M. D. Smith, T. Barclay and H.-C. Loye, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2825.
- [29] M. Roushani, M. Mavaei and H. R. Rajabi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **409** (2015) 102.
- [30] H. Kisch and S. Sakthive, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4908.
- [31] N. Z. Logar and V. Kaučič, *Acta Chim. Slov.* **53** (2006) 117.
- [32] W. Jiang, J. A. Joens, D. D. Dionysiou and K. E. O'Shea, *J. Photochem. Photobiol. A*, **262** (2013) 7.
- [33] H. Al-Ekabi and N. Serpone, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 5726.
- [34] S. Kalpagam and T. Kannadasan, *JCBPSC*, **4** (2014) 1936.
- [35] A. Gautam, A. Kshirsagar, R. Biswas, S. Banerjee and P. K. Khann, *RSC Adv.* **6** (2016) 2746.
- [36] S. K. Kansal, S. Sood, A. Umar and S.K. Mehta, *Alloys Compd.* **581** (2013) 392.
- [37] I. Kazeminezhad and A. Sadollahkhani, *Mater. Lett.* **120** (2014) 267.
- [38] P. Singla, M. Sharma, O. P. Pandey and K. Singh, *Appl. phys. A*, **116** (2014) 371.